

CROSSLINKED POLYMER

Patent Number: JP60233114
Publication date: 1985-11-19
Inventor(s): MATSUYAMA AKIO; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU KAGAKU KK
Requested Patent: ☐ JP60233114
Application Number: JP19840089330 19840507
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F212/14; C08F220/36
EC Classification:
Equivalents: JP1815276C, JP5026807B

Abstract

PURPOSE: The titled polymer that is obtained by copolymerization of an adduct from an isocyanate bearing unsaturated groups and a hydroxyl-containing bicycloorthoester, with copolymerizable unsaturated monomers, thus being free from the formation of eliminated fragments on crosslinking.

CONSTITUTION: The objective polymer is obtained by radical polymerization of a mixture consisting of (A) 2-80wt% of a monomer of formula II (R is H, methyl; X is COOCnH_{2n}; n is 1-8) resulting from the reaction in bulk or in an inert organic solvent between an isocyanate such as 2-isocyanate-methyl methacrylate and a bicycloorthoester such as 1-methyl-4-hydroxymethyl-2,6,7-trioxabicyclo [2,2,2]octane obtained by dealcoholation between an orthoester of formula I (R' is H, alkyl, phenyl; R'' is methyl, ethyl) and pentaerythritol, and of (B) copolymerizable monomers therewith such as ethyl acrylate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-233114

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和60年(1985)11月19日

C 08 F 212/14
220/367602-4J
8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 架橋性重合体

⑱ 特 願 昭59-89330

⑲ 出 願 昭59(1984)5月7日

⑳ 発 明 者 松 山 彰 雄 鎌倉市台4丁目5番地45号
 ㉑ 発 明 者 小 沢 宏 伊勢原市沼目3丁目22番地8号
 ㉒ 発 明 者 広 瀬 純 夫 横浜市戸塚区公田町1272番地97
 ㉓ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 ㉔ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

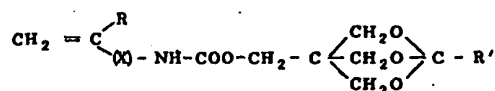
明 細 書

1. 発明の名称

架橋性重合体

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 次の一般式



(式中、Rは水素又はメチル基、R'は水素、アルキル基又はフェニル基、Xは $-\text{COOC}_n\text{H}_{2n}-$ (式中nは1~8の整数) 及び $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ から選ばれる有機基) の構造を有する単量体と

(b) 上記(a)の単量体と共重合可能な不飽和単量体とを共重合してなる架橋性重合体。

(2) 共重合体中での上記単量体(a)の含有量が2

~80重量%である特許請求の範囲第1項の架橋性重合体。

3. 発明の詳細な説明

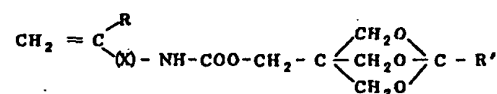
本発明は、新規な架橋性重合体に関する。従来より、架橋性重合体は、塗料、接着剤、成形材料、

封止材料等の広範な分野で広く使われており高い弾性率を有すると同時に靱性を有する新規な材料の開発が希求されてきたが、高い弾性率と靱性を兼ね備えることは通常極めて矛盾した要求であった。

本発明の目的は、この矛盾する性質をバランスよく改良した新規な架橋性重合体を提供すること、更に架橋に際し脱離成分を発生することなく従ってピンホールや空洞のない硬化物を得ることができる架橋性重合体を提供することにある。

本発明に従って、

(a) 次の一般式



(式中、Rは水素又はメチル基、R'は水素、アルキル基又はフェニル基、Xは $-\text{COOC}_n\text{H}_{2n}-$ (式中nは1~8の整数) 及び $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ から選ばれる有機基) の構造を有する単量体と

(b) 上記(a)の単量体と共重合可能な不飽和単量体

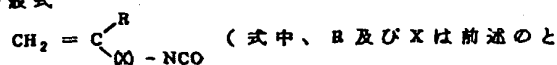
(1)

(2)

とを共重合してなる架橋性重合体が提供される。

本発明の架橋性重合体の必須成分(a)である上記一般式の構造を有する単量体は、例えば不飽和基を有するイソシアネート類とヒドロキシル基含有のビスクロオルソエステル化合物の付加反応によって得られる。

上記の不飽和基を有するイソシアネート類は、一般式



り)で表わされ、例えば2-イソシアネートメチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート、2-イソシアネートプロピルメタクリレート、2-イソシアネートオクチルアクリレート、p-イソプロペニル- α, α -ジメチルベンジルイソシアネート、m-イソプロペニル- α, α -ジメチルベンジルイソシアネート、p-エチレニル- α, α -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- α, α -ジメチルベンジルイソシアネ

(3)

上記の不飽和基含有イソシアネート類とヒドロキシル基含有ビスクロオルソエステル化合物の反応は通常常温〜100℃の温度条件において、塊状又は不活性な有機溶媒の共存下において容易に行うことができる。

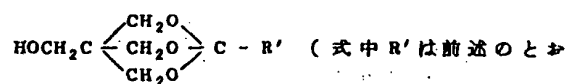
上記不飽和基含有イソシアネート類とヒドロキシル基含有ビスクロオルソエステル化合物の反応は無触媒でも実施できるが反応を速めるため、必要に応じて、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、トリエチレンジアミン等の第3級アミン化合物類や、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド等の有機スズ化合物類等の通常のウレタン化反応に使用される触媒を用いることができる。これらの触媒は、一般に有機イソシアネートに対して0.001ないし0.5重量部の量で使用される。

上記単量体(a)と共重合可能な不飽和単量体(b)は、特に限定されるものではなく、その具体例としては、たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル

(5)

ート等が用いられる。

上記のヒドロキシル基含有のビスクロオルソエステル化合物は一般式



り)で表わされ、例えば、1-メチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン(R'がメチル基)、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン(R'がエチル基)、1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン(R'がフェニル基)等が用いられる。

上記ヒドロキシル基含有ビスクロオルソエステル化合物はたとえば、特開昭56-108792に記載の方法により、ペンタエリスリトールと一般式R'-C(OR')₂(式中、R'は前述のとおり、R'はメチル基、エチル基等のアルキル基)で表わされるオルソエステルとを酸性触媒を用いて脱アルコール反応させることによって合成される。又、

(4)

酸のエステル類；例えば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸グリシジル等のメタアクリル酸のエステル類；スチレン及び例えば、o-, m-または、p-クロルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-シアノスチレン等の置換スチレン類；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有単量体類；例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有単量体類；例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体類；例えば、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジブチル等の不飽和二塩基酸のエステル類；例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル類等のビニルエーテル類等があり、この他上記単量体(a)と共重合可能で、架橋性重合体の生成のためのラジカル重合反応中に単量体(a)のビスクロオルソエステル基と反応を起さないものであれば、上記例示した以外の単量体であっても差し支えない。上記の単量体(b)は、用途に応じ1種以上を適宜選択して共重合に用い

(6)

られる。

上記単量体(a)の共重合体中における割合は、通常2～80重量%であり、所望の架橋密度に応じ選択されるが、5～60重量%であることが好ましく、特に10～50重量%であることが好ましい。

上記の単量体(a)及び(b)は、ラジカル重合反応によって共重合体となり、通常ラジカル重合開始剤の存在下において塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知のラジカル重合方法のいずれによっても共重合体を製造することができる。又、ラジカル重合開始剤を用いずに熱重合、放射線重合、光ラジカルを発生する光増感剤の共存下における光重合によっても製造することが出来る。

本発明の架橋性重合体は通常数平均分子量1,000～200,000であり、共重合体の製造条件によって任意に制御可能であるが、3,000～50,000であることが広範な用途において特に好ましい。

本発明の架橋性重合体は、重合体に含有される

(7)

上記ビスクロオルソエステルと反応可能な活性水素化合物である硬化剤としては、たとえば多価フェノール化合物類、多価カルボン酸化合物類または、多価カルボン酸無水物類が使用できる。多価フェノール化合物類としては、例えばビスフェノールA、カテコール、ハイドロキノン、レゾルシン等のジフェノール類、フェノール、オルトクレゾール、パラクレゾール、ビスフェノールA等の一価または、多価フェノール類を原料として製造されるノボラック型樹脂、レゾール型樹脂等が使用できる。

つぎに多価カルボン酸化合物類および多価カルボン酸無水物類としては、例えば、コハク酸、メチルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ジクロルコハク酸等のコハク酸誘導体類；フタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等のフタル酸誘導体類；酒石酸、アセライン酸、セバシン酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、トリカルバリル酸、トリメリット酸、

(9)

ビスクロオルソエステル基同志の開環重合反応をおこさせる触媒、例えば、 BF_3 、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 SbCl_5 、 SbF_5 、 TiCl_4 などのルイス酸、例えば、 BF_3 モノエチルアミン、 BF_3 ピペラジン等の如きボロンハライドのアミン錯体類；例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアセネート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロボレート、テトラフェニルフォスフォニウムヘキサフルオロアンチモネート等のアリアル置換ヨードニウム、アリアル置換スルフォニウム、アリアル置換フォスフォニウム等の錯体化合物等の如き、加熱あるいは、紫外線等の光照射等によってカチオンを発生するカチオン重合触媒を一般に硬化しようとする単量体成分に対し、0.01～1.0重量%好ましくは、0.1から5重量%の範囲で用いて、または、ビスクロオルソエステルと反応可能な活性水素化合物である硬化剤等を用いて加熱あるいは、紫外線等の光照射等によって架橋せしめる。

(8)

ピロメリット酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-3,3,4,4'-テトラカルボン酸及びこれらの酸無水物；またこれらの二種以上を混合したもの；あるいはこれらと一塩基酸無水物との混合物；あるいは、無水マレイン酸のリノレイン酸付加物などのように上記多塩基酸または、その酸無水物から得られる分子の末端または側鎖にカルボン酸もしくは、その酸無水物構造を有するこれらの誘導体なども使用できる。

また樹脂状の多価カルボン酸化合物も用いられ、例えば、カルボン酸型ポリエステルとしては、例えば3価以上の多塩基性酸無水物又はこれと2塩基性酸無水物からなる酸無水物と3価以上のポリオール又はこれとジオールからなるポリオールとを反応させて得られるポリエステルがあり、さらに具体的に例えは3価以上のポリオール又はこれとジオールからなるポリオールと3価以上の多塩基性酸無水物又はこれと2塩基性酸無水物からなる酸無水物を、ポリオール中の水酸基1当量当

(10)

り酸無水物 0.7 ~ 1.3 モルの割合で反応させて得たカルボン酸型ポリエステル等がある。

ここで3個以上の多塩基性酸無水物としては、例えば無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘミメリット酸、無水メロファン酸等があり、又3個以上のポリオールとしては例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、マンニット、1,2,6-ヘキサントリオール、トリス-(β -ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等がある。これらの3個以上の多塩基性酸無水物又はポリオールと所望により併用される2塩基性酸無水物の代表例は無水フタル酸等であり、又ジオールの代表例はジエチレングリコールであり、カルボン酸型ポリエステルに関する技術分野で使用されている各種の酸無水物及びポリオールを用いることができる。

上記の如き活性水素を有する硬化剤を用いる場合には架橋性重合体に含有されるビスクロオルソエステルに対し通常 0.1 ~ 1.0 当量の割合となる

(11)

た成形法や不活性な有機溶媒に溶解し塗布する方法、粉末化して塗布する方法、溶融状態において塗布する方法等により、成形物、塗料或いは接着剤、封止材等の各種用途に供せられる。

又、実用に際しては、顔料、染料等の着色剤、増量用充填剤、ガラス繊維、カーボン繊維に代表される繊維状強化剤、ホイスカー、ガラスフレーク、マイカ等の強化機能を有する充填剤、レベリング剤、消泡剤、離型剤、分散助剤等の助剤類等を適宜混合して用いることが出来る。

上記の如く、本発明の新規な架橋性重合体を用いて得られた硬化物は、弾性率と靱性のバランスにすぐれたものであり、又ピンホール、空洞の発生もなかった。

以下実施例を示し本発明を具体的に説明する。

実施例 1

還流冷却管、攪拌機、温度計を備えたフラスコに、2-イソシアネートエチルメタアクリレート 15.5 g (0.1 モル)、脱水したトルエン 31.5 g および 1-メチル-4-ヒドロキシメチル-

(13)

量で配合して用いる。

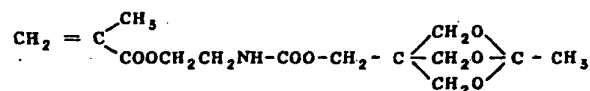
又、上記の硬化触媒又は硬化剤の他にビスクロオルソエステル基と開環共重合可能な化合物、例えばフェニルグリシジルエーテル、フタルグリシジルエーテル等の一価のエポキシ化合物や例えばビスフェノール A のグリシジルエーテル類、ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル類等の多価フェノール化合物のグリシジルエーテル類、例えばフタル酸ジグリシジルエステル等の多塩基酸のグリシジルエステル類等の多価エポキシ化合物や ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトンの如き環状ラクトン化合物を混合使用してもよい。

上記の硬化触媒又は硬化剤を加えた配合物は、通常常温ないし 200℃ の温度において架橋せしめるが、好ましくは架橋を完了する時間を短縮する為に 80 ~ 200℃ の加熱条件において架橋せしめる。

又、該配合物の使用形態としては、注入、プレス、押出、射出、引拔等の金型又はダイスを用い

(12)

2,6,7-トリオキサビスクロ[2,2,2]オクタン 16.0 g (0.1 モル)を加え、触媒としてジブチルスズジラウレート 0.01 g を添加し 80℃ で 4 時間反応させ、次式で示されるビニルウレタンビスクロオルソエステルのトルエン溶液を得た。



上記ウレタンビスクロオルソエステルのトルエン溶液 80 重量部にメチルメタアクリレート 60 重量部および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1 重量部を加えた溶液を、還流冷却管、攪拌機、温度計を備えたフラスコにトルエン 60 重量部を仕込み、85℃ に加熱した中に 4 時間にわたって連続的に滴下槽より滴下し、その間攪拌しながら反応液を 85 ~ 90℃ に保ち、滴下終了時にアゾビスイソブチロニトリル 1 重量部を更に添加して、4 時間上記温度にて反応を継続した。反応終了後、減圧条件下でトルエンを取り除いた結果、室温で固体の無色透明の重合体(A)を得た。

(14)

上記重合体〔A〕を重アセトンに溶解させその核磁気共鳴スペクトルを測定した結果 $\delta = 4$ ppmにビシクロオルソエステル基中の三つのメチレン基の水素によるシングレットのピークを確認し、ビシクロオルソエステル基が未開環で残存している事を確認した。

上記重合体〔A〕をTHFに溶解させGPC法により測定したポリステレン換算の数平均分子量は、23,000であった。

この重合体〔A〕100重量部に硬化剤として無水ヘキサヒドロフタル酸40重量部を100℃で熔融混練し、150℃で2時間、20 kg/cm²の圧力で加熱プレス成形する事により硬化物〔A〕を得た。

上記硬化物〔A〕の物性について測定した結果を表1に示す。

実施例2

実施例1と同様なフラスコに、2-イソシアネートエチルメタアクリレート15.5g(0.1モル)、脱水したトルエン37.9gおよび1-フェニル-

(15)

り除いた結果、室温で固体の無色透明の重合体〔B〕を得た。

上記重合体〔B〕を実施例1と同様な方法で核磁気共鳴スペクトルを測定し、ビシクロオルソエステル基が未開環で残存している事を確認した。実施例1と同様にして測定した数平均分子量は、17,000であった。

上記重合体〔B〕80重量部に対して、エピコート828〔油化シェルエポキシ(株)製商品名〕20重量部、カチオン重合触媒としてBF₃・モノエチルアミン錯体3部を90℃にて熔融混練し、150℃で2時間、20 kg/cm²の圧力で加熱プレス成形する事により硬化物〔B〕を得た。

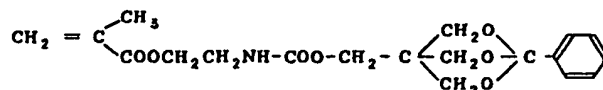
上記硬化物〔B〕の物性について測定した結果を表1に示す。

実施例3

実施例1と同様なフラスコに、p-イソプロペニル- α,α -ジメチルベンズルイソシアネート20.1g(0.1モル)、脱水したトルエン42.5gおよび1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-

(17)

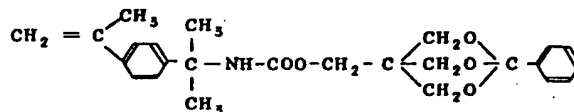
4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン22.4g(0.1モル)を加え、触媒としてジブチルスズジラウレート0.01gを添加し、80℃で3時間反応させ、次式で示されるビニルウレタンビシクロオルソエステルのトルエン溶液を得た。



上記ビニルウレタンビシクロオルソエステルのトルエン溶液40重量部にブチルアクリレート40重量部、ステレン40重量部および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1重量部を加えた溶液を、実施例1と同様なフラスコにトルエン80重量部を仕込み、85℃に加熱した中に4時間にわたって連続的に滴下槽より滴下し、その間攪拌しながら、反応液を85~90℃に保ち、滴下終了時にアゾビスイソブチロニトリル1重量部を更に添加して、4時間上記温度にて反応を継続した。反応終了後、減圧条件下でトルエンを取

(16)

2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン22.4g(0.1モル)を加え、触媒としてジブチルスズジラウレート0.01gを添加し、90℃で7時間反応させ、次式で示されるビニルウレタンビシクロオルソエステルのトルエン溶液を得た。



上記ビニルウレタンビシクロオルソエステルのトルエン溶液60重量部にメチルメタアクリレート50重量部、アクリロニトリル10重量部、ヒドロキシエチルメタアクリレート10重量部および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1重量部を加えた溶液を、実施例1と同様なフラスコにトルエン70重量部を仕込み、85℃に加熱した中に4時間にわたって連続的に滴下槽より滴下しその間攪拌しながら、反応液を85~90℃に保ち、滴下終了時にアゾビスイソブチロニトリル1重量部を更に添加して、4時間上記温度に

(18)

て反応を継続した。反応終了後、減圧条件下でトルエンを取り除いた結果、室温で固体の無色透明の重合体[C]を得た。実施例1と同様にして測定した数平均分子量は35000であった。

上記重合体[C]を実施例1と同様な方法で核磁気共鳴スペクトルを測定し、ビシクロオルソエステル基が未開環で残存している事を確認した。

上記重合体[C] 80重量部に対してエポコート828〔油化シェルエポキシ(株)製商品名〕20重量部および硬化剤として無水ヘキサヒドロフタル酸60重量部を加え90℃にて溶融混練し、150℃で2時間、20 kg/cm²の圧力で加熱プレス成形する事により硬化物[C]を得た。

上記硬化物[C]の物性について測定した結果を表1に示す。

実施例4

実施例1と同様なフラスコに、p-エチレニル-α,α-ジメチルベンジルイソシアネート18.7g(0.1モル)、脱水したトルエン34.7gおよび1-メチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-

(19)

減圧条件下でトルエンを取り除いた結果、室温で固体の無色透明の重合体[D]を得た。

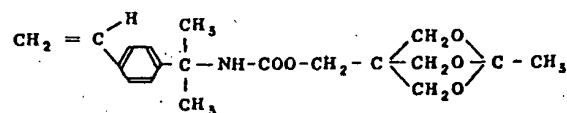
上記重合体[D]を実施例1と同様な方法で核磁気共鳴スペクトルを測定し、ビシクロオルソエステル基が未開環で残存している事を確認した。実施例1と同様にして測定した数平均分子量は、22000であった。

この重合体[D]100部に対して、カチオン重合触媒としてBF₃・ピペラジン錯体3部を100℃で溶融混練し、150℃で1時間、20 kg/cm²の圧力で加熱プレス成形する事により硬化物[D]を得た。

上記硬化物[D]の物性について測定した結果を表1に示す。

(21)

トリオキサビシクロ〔2.2.2〕オクタン16.0g(0.1モル)を加え、触媒としてジブチルスズジラウレート0.01gを添加し、90℃で7時間反応させ、下式で示されるビニルウレタンビシクロオルソエステルのトルエン溶液を得た。



上記のビニルウレタンビシクロオルソエステルのトルエン溶液40重量部にメチルメタアクリレート70重量部、グリシジルメタアクリレート10重量部および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1重量部を加えた溶液を、実施例1と同様なフラスコにトルエン80重量部を仕込み、85℃に加熱した中に4時間にわたって連続的に滴下槽より滴下し、その間攪拌しながら反応液を85～90℃に保ち、滴下終了時にアゾビスイソブチロニトリル1重量部を更に添加して、4時間上記温度にて反応を継続した。反応終了後、

(20)

表1

項目	サンプル	硬化物[A]	硬化物[B]	硬化物[C]	硬化物[D]
曲げ弾性率*		420	280	450	400
衝撃値** シャープ・ノッチなし kg·cm/cm ²		18	40	20	25
空洞の有無***		無し	無し	無し	無し

* 試験法 JIS K7203、** 試験法 JIS K6911

*** 成形物をマイロナイフで切断し、定査型電子顕微鏡にて観察して判定した。

特許出願人

三井東圧化学株式会社

(22)